

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242810

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPN			
C 0 8 K 3/22				
7/04				
C 0 8 L 25/04	LEC			
	LEE			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-36836

(22) 出願日 平成6年(1994)3月8日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 奥園 敏昭

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ

一内

(72) 発明者 本田 典昭

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ

一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 機械的性質、熱的性質、電気的性質、成形時の流動性に優れ、特に高い光線反射率を有し、難燃性に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 芳香族ポリカーボネート40～90重量%と熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマーおよびメタクリル酸系ポリマーから選ばれる少なくとも1種10～60重量%からなる樹脂組成物100重量部に対し、(B) 酸化チタン3～25重量部および(C) 分子量1000以上の有機ハロゲン化合物3～20重量部、

(D) 平均径4μm以下でアスペクト比5以上の繊維状無機フィラー0.1～10重量部配合してなる難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明の樹脂組成物は、液晶表示のバックライト表示板、照光式プッシュスイッチ、光電スイッチの反射板等の高度の光線反射率が要求される分野で使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 芳香族ポリカーボネート 40～90 重量%と熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた 1 種以上のポリマー 10～60 重量%からなる組成物 100 重量部、

(B) 酸化チタン 3～25 重量部、(C) 分子量 1000 以上の有機ハロゲン化合物 3～20 重量部、(D) 平均径 4 μm 以下でアスペクト比 5 以上の繊維状無機フィラー 0.1～10 重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 平均径 4 μm 以下でアスペクト比 5 以上の繊維状無機フィラーがガラス繊維、ガラスウール、炭素繊維、繊維状マグネシウム、硼酸マグネシウム、炭化珪素ウイスカー、窒化珪素ウイスカー、グラファイト、チタン酸カリウムウイスカー、繊維状酸化アルミ、針状酸化チタン、ウオラストナイト、セラミックファイバーであることを特徴とした請求項 1 の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 平均分子量 500 以上で隣含有率 8 重量%以上の有機燐化合物を 3～20 重量部含むことを特徴とした請求項 1 の難燃性樹脂組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性樹脂組成物に関する、さらに詳しくは、(A) 芳香族ポリカーボネートと熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた 1 種以上のポリマーからなる組成物に、(B) 酸化チタン (C) 分子量 1000 以上の有機ハロゲン化合物および (D) 特定形状の繊維状無機フィラーを配合してなる難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】本発明の難燃性樹脂組成物は、機械的性質、熱的性質、電気的性質、難燃性、成形時の流動性に優れ、特に高い光線反射率を有する樹脂組成物に関し、液晶表示のバックライト反射板、照光式プッシュスイッチ、光電スイッチの反射板などの高度の光線反射率が要求される分野で有用なものである。

## 【0003】

【従来の技術】従来、光線反射板としては、ガラス製や樹脂成形品に金属メッキ加工や塗装したものが使用されてきた。ガラス製反射板は、重くて割れやすいという欠点があった。樹脂成形品に金属メッキ加工した反射板は、メッキ加工費用が高く、トータルコストが高いという問題点もあった。従って、低価格で、後加工の必要がなく高い光線反射率を有する樹脂成形品が求められていた。

【0004】高い光線反射率を有する樹脂成形品を得る方法としては、例えば、特開昭 57-83549 号公報に記載の方法が考えられる。該公報には、芳香族ポリカーボネート（以下 PC と略記）と酸化チタンなどの顔料、シラン系カップリング剤を均一にブレンド後、280℃で溶融混練しベレットを得、色相の良好な成形品が得られることが開示されている。

【0005】特開昭 57-83549 号公報の記載に準じ、PC 90 重量部、酸化チタン 10 重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 重量部からなる組成物から試験片を成形した結果、確かに着色性は良好であったが、酸化チタンが 10 重量部と多いことから、溶融粘度が高くなり、薄肉成形品（1.6×12.7×127mm）を成形する際には、樹脂温度を 300℃以上とする必要があり、この結果として試験片表面にシルバーが多発し、引張り強さや破断伸びの著しく低い試験片しか得られない。

【0006】また、特公昭 63-26140 号には、PC と末端停止ポリオルガノ水素シロキサン、酸化チタン、安定剤からなる樹脂組成物が開示されている。特公昭 63-26140 号公報記載の組成物も、溶融粘度が高いので、溶融混練温度が 288℃、成形温度が 300℃以上と高い。また、光線反射板として使用する場合は、酸化チタンの添加率が 3 重量部以上、好ましくは 7～15 重量部必要となる。酸化チタンを 3 重量部以上添加した PC を 288℃以上で溶融混練後、樹脂温度 300℃以上で射出成形すると、末端停止ポリオルガノ水素シロキサンや安定剤を添加したとしても、酸化チタンによる PC の熱分解促進作用を抑制できず、成形品表面にシルバーが発生し、商品価値を著しく損なうものであった。

【0007】特公昭 63-31513 号にも、PC、オリゴマーまたはポリマーの炭化水素オキシシロキサン、リン系安定剤、エポキシ系安定剤からなる樹脂組成物が開示されている。この場合も、溶融粘度が高いので 288～316℃で溶融混練、ベレット化し、ベレットを 316℃以上の温度で成形する方法が開示されている。

【0008】本発明者らは特公昭 63-31513 の方法に準じ、PC 100 重量部、酸化チタン 3 重量部、1,3-ジフェニルテトラエトキシジシロキサン 0.4 重量部およびリン系安定剤 0.1 重量部、エポキシ系安定剤 0.1 重量部からなる組成物を溶融混練しベレットを得、衝撃試験片と、ASTM-D638 に準じた引張り試験片を成形した。得られた試験片の着色性は良好であったが、試験片表面にはシルバーが多数発生し、破断伸びは 5% 以下と低く、実用性の非常に低いものであった。

【0009】特開平 3-247670 号には、ポリオキシアルキレン誘導体とマレイン酸類との共重合体によって表面処理した酸化チタン等を PC に添加する方法が開示されている。該公報の記載によれば、表面処理した酸化チタン 1% を PC に添加したベレットを、340℃窒素気流中 1 時間処理後の粘度平均分子量の低下は約 1000 と低いとされている。

【0010】本発明者らも、特開平 3-247670 号により PC 100 重量部に対し、表面処理した酸化チタンを 7 重量部配合し、シリンドー温度 280℃の単軸押

出機により熔融混練後、ペレット化した。このペレットを120℃で7時間予備乾燥後、樹脂温度300℃で試験片を成形した。この試験片は酸化チタンの配合比率が高いこともあり、試験片表面にシルバーが発生し、シルバー発生部分とシルバーの発生していない部分の光線反射率が異なり、反射板用樹脂組成物としては、不適當である。

【0011】特開平4-159359号には、PCとアルミニウムと珪素の含水酸化化物で処理された酸化チタン粉体、特定の珪素化合物からなる組成物が反射板とて有効であることが開示されている。しかしながら、PC自体熔融粘度が高く、PC100重量部に対し、上記方法で処理された酸化チタン粉体を5重量部以上配合した組成物の熔融粘度はさらに高くなり、その結果として、成形温度を高くしないと薄肉成形品が成形できなかった。上記方法で処理された酸化チタン粉体を5重量部以上配合したPC組成物であっても、300℃以上の高温で成形すると、PCの分解が起こり、シルバーの発生による光線反射率の低下、機械的性質の低下を生じ、商品価値の著しく低い成形品しか得られなかった。

【0012】成形時の樹脂温度を低くするために、熔融粘度の低い低分子量PC、例えば粘度平均分子量15000のPCに、酸化チタン粉体を5重量部以上とシラン系カップリング剤や熱安定剤を配合した組成物では、シルバーの発生はないが、クラックが発生しやすく、機械的性質の低下も大きかった。

【0013】また最近、光線反射板に対して、高度の難燃性が要求されるようになってきている。例えば、試験片厚み1.6mmで、UL規格94号でV-0、V-1が要求される。PC系樹脂組成物の難燃化には、一般的に多量の有機ハロゲン化合物をPCに添加したり、ビスフェノールAとテトラブロムビスフェノールAとの共重合体にするなどが知られている。PCに多量の有機ハロゲン化合物を添加した場合、アイゾット衝撃強度や荷重撓み温度の低下が大きいという問題点がある。一方、ビスフェノールAとテトラブロムビスフェノールAとの共重合体の場合、成形時の流動性が著しく低下し、薄肉成形品の成形が困難であるという大きな欠点がある。

【0014】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、高度の難燃性を有し、成形時の流動性に優れ、樹脂温度をできるだけ低くして成形することにより、シルバーの発生がなく、成形品全体均一で高い光線反射率と優れた物性を兼ね備えた光線反射板を賦与する樹脂組成物を得ることを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記したような事情に鑑み、多角的に検討を行いPCと熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた1種以上のポリマーからなる樹脂組

成物に、酸化チタン、分子量1000以上の有機ハロゲン化合物、および平均径4μm以下でアスペクト比5以上の繊維状無機フィラーを配合した組成物から得られる成形品は、シルバーの発生がなく、500nm~700nmの波長範囲で光線反射率90%以上で、白色度に優れ、破断伸び、難燃性などの物性にも優れた光線反射板を得ることができることを見出した。

【0016】すなわち、本発明は、(A)PC40~90重量%と熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた1種以上のポリマー10~60重量%からなる樹脂組成物100重量部、(B)酸化チタン3~25重量部、(C)分子量1000以上の有機ハロゲン化合物3~20重量部、

(D)平均径4μm以下でアスペクト比5以上の繊維状無機フィラー0.1~10重量部からなる難燃性樹脂成分に関し、さらに平均分子量500以上で隣含有率8%以上の有機燐化合物を3~20重量部配合してなる難燃性樹脂成分に関する。

【0017】本発明における樹脂成分はPC40~90重量%と熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた1種以上のポリマー10~60重量%で構成され、PCの割合が40重量%より低い場合には荷重撓み温度や衝撃強度の低下が大きく好ましくない。逆にPCが90重量%より多くなると流動性の低下が大きく、成形時の樹脂温度が300℃を超え、シルバーが発生し易く実用性を損なうので好ましくない。従って、PCの割合は上記範囲に設定され、熱可塑性ポリエステル、スチレン系ポリマー、メタアクリル系ポリマーから選ばれた1種以上のポリマーの配合比率は10~60重量%である。

【0018】またPCの粘度平均分子量は18,000~28,000、好ましくは、20,000~26,000である。PCの粘度平均分子量が18,000より低いと機械的性質の低下が大きく、28,000を超えると熔融粘度が高すぎ、成形時の樹脂温度が300℃を超える温度となり好ましくない。なお、成形時の樹脂温度は、射出成形機により多少異なるが、一般的に樹脂温度はシリンダー設定温度より5~20℃高いことが多い。

【0019】本発明に使用されるPCは、それ自体従来公知の製造法により得られるものが使用される。すなわち、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物およびホスゲンと反応させた後、第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をビリジンまたはビリジンと不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接PCを製造するビリジン法等などであり、上記の反応に際し、必要に応じて、分子量調節剤、分岐化剤などが使用される。

【0020】PCの製造に使用される二価フェノール系化合物としては、具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ターシャリブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルヒドのようなジヒドロキシジアリールスルヒド類；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類などが単独または2種以上混合して使用できる。

【0021】本発明にされる熱可塑性ポリエステルとは、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルなどが使用できる。具体的には、ジカルボン酸またはその誘導体と、2価以上の多価のアルコールまたは多価フェノール化合物から得られる重縮合体；ジカルボン酸またはその誘導体と環状エーテル化合物とから得られる重縮合体；ジカルボンの金属塩とジハロゲン化合物とからの重縮合体；環状エステル化合物の開環重縮合体などが上げられる。ここで言うジカルボン酸の誘導体とは、酸無水物、エステル、酸ハライド等を言う。ジカルボン酸は、脂肪族であっても芳香族であってもよい。

【0022】芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレンジ酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、ジフェニルジ酢酸、ジフェニルジ- p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル- p, p'-ジカルボン酸、ジフェニル- m, m'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル- 4, 4'-ジ酢酸、ジフェニルメタン- p, p'-ジカルボン酸、ジフ

フェニルエタン- p, p'-ジカルボン酸、ベンゾヘノン- 4, 4'-ジカルボン酸、ナフタリン- 1, 4-ジカルボン酸、ナフタリン- 1, 5-ジカルボン酸、ナフタリン- 2, 6-ジカルボン酸、ナフタリン- 2, 7-ジカルボン酸、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p-カルボキシフェノキシブチル酸、1, 2-ジフェノキシプロパン- p, p'-ジカルボン酸、1, 3-ジフェノキシプロパン- p, p'-ジカルボン酸、1, 4-ジフェノキシブタン- p, p'-ジカルボン酸、1, 5-ジフェノキシペンタン-ジカルボン酸、1, 6-ジフェノキシヘキサ-ジカルボン酸、p-(p-カルボキシフェノキシ)安息香酸、1, 2-ビス(2-メトキシフェノキシ)-エタン- p, p'-ジカルボン酸、1, 3-ビス(2-メトキシフェノキシ)-プロパン- p, p'-ジカルボン酸等が挙げられる。

【0023】脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、しゅう酸、琥珀酸、アジピン酸、コルク酸、マゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。好ましいジカルボン酸の例は、芳香族ジカルボン酸であり、さらに好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン- 2, 6-ジカルボン酸をあげることができる。

【0024】2価以上の多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパン- 1, 2-ジオール、プロパン- 1, 3-ジオール、ブタン- 1, 3-ジオール、ブタン- 1, 4-ジオール、2, 2-ジメチルプロパン- 1, 3-ジオール、cis-2-ブテン- 1, 4-ジオール、trans-2-ブテン- 1, 4-ジオール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール等が挙げられる。

【0025】好ましい多価アルコールの例は、エチレングリコール、プロパン- 1, 2-ジオール、プロパン- 1, 3-ジオール、ブタン- 1, 3-ジオール、ブタン- 1, 4-ジオール、などがあげられ、さらに好ましくは、エチレングリコール、ブタン- 1, 4-ジオールが挙げられる。多価フェノール化合物としては、ヒドロキノ、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、4-ヒドロキシフェニル- 3-ヒドロキシフェニルケトンなどが挙げられる。

【0026】前記した環状エーテル化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを挙げる

10

20

30

40

50

ことができ、また前記環状エステル化合物としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンなどがあげられる。ジカルボン酸金属塩と反応させるジハロゲン化合物とは、上記多価アルコールまたは多価フェノール化合物の水酸基を塩素、臭素などのハロゲン原子で置換することによって得られる化合物をいう。本発明の樹脂組成物に使用される熱過疎性ポリエステルは、以上の原料を使用し公知の方法、例えば、エステル交換法、直接脱水縮合、界面重縮合などによる脱ハロゲン価金属等の方法により製造される。

【0027】これらのうち、好ましい熱可塑性ポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略記）、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略記）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレートなどをあげることができる。また、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレートなどの共重合ポリエステルを使用することもできる。これらのうち、特に好ましいのは、PETおよびPBTである。

【0028】本発明に使用される熱可塑性ポリエステルは、フェノールとテトラクロロエチレンとを6対4の重量比で混合した混合溶媒中30℃で測定した極限粘度が0.3以上、通常0.6~1.5のものが好ましく、0.3未満では破断伸びなどの機械的強度の低下が大きくなり好ましくない。極限粘度が1.5を超えるような高分子量のものでは組成物の熔融粘度が高く、成形温度も高くなり、樹脂組成物の熱分解を生じ好ましくない。

【0029】本発明におけるスチレン系ポリマーとしては、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリレート・スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・エチレン・スチレン共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体など市販のポリマーが使用される。

【0030】本発明におけるメタクリル系ポリマーとしては、メタクリル酸またはメタクリル酸エステル重合体、あるいはメタクリル酸またはメタクリル酸エステルと共重合可能な他のビニル単量体との共重合体であり、具体的には、たとえば、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、ポリブチルメタアクリレート、ポリプロピルメタアクリレート、メチルメタアクリレート・スチレン共重合体などの共重合体が例示される。

【0031】本発明に使用される酸化チタンは、樹脂組成物の耐光性の点から塩素法で製造されたルチル型の結晶構造のものが好ましい。酸化チタン表面は亜鉛、アルミ、シリカ処理したものが使用できる。さらに公知のシ

ラン系カップリング剤、例えば、セチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルハイドロゼンホリシロキサン、メチルハイドロゼンホリシロキサンとジルコニウム塩を配合した有機シラン化合物で処理されたものも使用できる。

【0032】酸化チタンの粒径は0.05~5 $\mu$ m、好ましくは0.1~1 $\mu$ mのものが好適に使用される。酸化チタンの粒径が0.05 $\mu$ mより小さい場合には、光線反射率が低下し、一方5 $\mu$ mを超える場合には成形品表面の凹凸が目立ち外観不良を起こしたり、また機械的性質、特に破断伸びの低下が大きくなるので好ましくない。

【0033】酸化チタンは樹脂成分100重量部に対し、3~25重量部、好ましくは7~15重量部の範囲で配合される。酸化チタンの配合比率が3重量部より低い場合には、薄肉成形品の場合光線が透過し、反射率が低下するので好ましくない。また、25重量部を超えると、熔融粘度が著しく高くなり、成形時の樹脂温度も300℃を越えるようになり、さらに酸化チタンによるPCの分解が増進される危険性があり好ましくない。

【0034】本発明における配合成分の一つである繊維状無機フィラーは、平均径4 $\mu$ m以下で、アスペクト比5以上のものが好適に使用される。このような繊維状無機フィラーとしてはガラス繊維、ガラスウール、炭素繊維、繊維状マグネシウム（たとえば宇部興産（株）製・モスハイジ）、硼酸マグネシウム、炭化珪素ウイスカー、窒化珪素ウイスカー、グラファイト、チタン酸カリウムウイスカー、繊維状酸化アルミ、針状酸化チタン、ウオラストナイト、セラミックファイバー（たとえばイビデン（株）・イビウール）などがあげられる。これらの無機繊維状フィラーにはシラン等各種のカップリング剤、オキサゾリン環を持った有機化合物、その他の表面処理剤によって処理されたものも好適に使用でき、公知の収束剤で収束したものでも良い。

【0035】また、樹脂成分、有機ハロゲン化合物、繊維状無機フィラーおよび酸化チタンを配合する際、別途、シラン系カップリング剤など公知のカップリング剤を繊維状無機フィラー100重量部に対し0.3~30重量部配合することもできる。これにより繊維状無機フィラーと酸化チタンの表面を高度に被覆し、繊維状無機フィラーおよび酸化チタンと樹脂成分との直接的な接触を少なくし、PC成分と繊維状無機フィラーおよび酸化チタンとの直接的な接触をできるだけ避け、高温成形時におけるPC成分の熱分解を抑制することができる。

【0036】本発明において、上記の繊維状無機フィラーの添加は、燃焼試験時に火の付いた熔融樹脂の落下、いわゆるドロッピングを防止するのに有効である。熔融樹脂の落下防止を効果的に行うには、使用される繊維状無機フィラーは、平均径4 $\mu$ m以下で、アスペクト比5

10

20

30

40

50

クト比が5より小さい場合には、火の付いた熔融樹脂の落下防止効果が小さく好ましくない。

【0037】繊維状無機フィラーの配合比率は樹脂成分100重量部に対し0.1～10重量部である。繊維状無機フィラーの配合比率が0.1重量部より低いと、火の付いた熔融樹脂の落下防止効果が小さく、逆に10重量部を超えると衝撃強度の低下や、難燃性樹脂成物の比重が高くなり不都合である。また繊維状無機フィラーの平均径が4 $\mu$ mを超えるようなもの場合には、繊維状無機フィラーが成形品表面に浮き出て、光線反射率が低下するので好ましくない。

【0038】本発明の難燃性樹脂組成物から成形される光線反射板の光線反射率をさらに向上させる目的でビスフェノールAからのカーボネートオリゴマー、ポリカプロラクトン、アクリル系弾性重合体、ポリカプロラクトンの末端グリシジル誘導体、12カプロラクトン、オルガノポリシロキサン、コポリエステルカーボネート、ポリエステルオリゴマーを配合することもできる。それらの配合比率は樹脂組成物100重量部に対し、2～50重量部が好ましい。配合比率が2重量部より低いと、光線反射率の改良効果が小さく、50重量部を超えると得られる成形品の荷重撓み温度や衝撃強度の低下が大きく避けねばならない。

【0039】本発明の難燃性樹脂組成物をUL規格94号でV-C-0またはV-1以上に難燃化することが所望される場合には、分子量1000以上の有機ハロゲン化合物を3～25重量部、好ましくは7～15重量部が配合される。このような有機ハロゲン化合物としては、テトラブromビスフェノールAを出発原料とした重合度3～25のカーボネートオリゴマーや、ブrom化ポリスチレン、ブrom化エポキシ化合物などを配合することができる。有機ハロゲン化合物の配合量が3重量部より少ないと、目標の難燃性を得ることができない。逆に有機ハロゲン化合物の配合量が25重量部を超えると、機械的強度の低下や、成形時の熱安定性の低下を招き好ましくない。また有機ハロゲン化合物の分子量が1000より低いと熔融混練時に揮散し、作業環境を汚染し好ましくない。

【0040】さらに、難燃助剤としてアンチモン化合物や、ジルコニウム化合物などを配合することもできる。また、火の着いた樹脂の滴下防止のため樹脂成分100重量部に対して、分子量1,000,000以上のポリテトラフルオロエチレンを2重量部以下配合することも可能である。

【0041】本発明の難燃性樹脂組成物にはさらに難燃剤を配合することができる。このような難燃剤としては、平均分子量500以上で隣含有率8重量%以上の有機燐化合物があげられる。このような有機燐化合物としては、たとえば、特開昭57-207461号、特開昭57-207462号、特開平5-170996号など

の公報に開示されているフェニル・レゾルシン・ポリホスヘート、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスヘート、テトラフェニル・レゾルシン・ジホスヘート、フェニル・トリクレジル・レゾルシン・ジホスヘート、トリフェニル・クレジル・レゾルシン・ジホスヘートなどが好適に使用できる。

【0042】使用される難燃剤が平均分子量500より低い、たとえば、トリフェニルホスヘートやトリクレジルホスヘートのような有機燐化合物の場合には、成形品中の有機燐化合物が成形品表面にブリードアウトする。このブリードアウト現象は、成形品の外観不良を引き起こすばかりではなく、残留歪みの大きい成形品エッジにクラックが発生し、実用性を著しく低下させるので本発明においては不都合である。また、有機燐化合物中の燐の含有率が8重量%より低い場合には、目標とする難燃性、すなわち、UL規格94号に準じて試験し、V-0、V-1にランク付けされた組成物を得るためには、有機燐化合物の添加率を高くする必要がある、その結果として、荷重撓み温度などの耐熱性が低下するので好ましくない。

【0043】本発明の難燃性樹脂組成物に、高度の耐衝撃性が要求される場合は、下記のエラストマーを1～10重量部の範囲で配合できる。エラストマーの配合比率が1重量部より低いと耐衝撃性の改良効果が小さく、10重量部を超えると荷重撓み温度、弾性率の低下が大きく好ましくない。

【0044】本発明に使用されるエラストマーの具体例としては、スチレン・ブタジエン系ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPM)、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリイソブレン、水添ポリイソブレン、ポリエステル・ポリエーテル共重合体、東レ(株)から「ペバックス」の商品名で販売されているようなポリアミド系エラストマー、大日本インキ化学(株)から「グリラックスA」の商品名で販売されているようなポリアミド系エラストマー、エチレン・ブテン1共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボネン共重合体、熱可塑性ポリエステルエラストマー、シェル化学(株)から「クレイトンG」の商品名で販売されているような水添スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体

(以下SEBSと略記)、三井石油化学(株)から「タフマー」の商品名で販売されているようなエチレン- $\alpha$ オレフィンコポリマーおよびプロピレン- $\alpha$ オレフィンコポリマー、三井・デュボンポリケミカル(株)から販売されているようなエチレンメタクリル酸系特殊エラストマー、武田薬品(株)から「スタフロイド」の商品名で販売されているようなコア層がゴム質でシェル層が硬質樹脂からなるコア・シェルタイプのエラストマー、三



菱レイヨン(株)から「メタブレンS」の商品名で販売されているようなコア・シェルタイプのエラストマーなどが使用できる。同じく三菱レイヨン(株)から販売されているようなコア層がシリコンゴム、シェル層がアクリルゴムまたはアクリル樹脂からなるコア・シェルタイプのエラストマーで、グレード名S2001またはRK120などが添加できる。さらにクラレ(株)から「セプトン」の商品名で販売されているようなポリスチレン相と水素添加ポリイソブレン相からなるブロック共重合体も使用できる。

【0045】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、公知のフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、ヒンダードフェノール系、エポキシ系、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの熱安定剤および酸化防止剤を用いることができる。さらに、帯電防止剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、紫外線吸収剤すなわちベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、しゅう酸アニリド系化合物、光安定剤として立体障害性を有するピペリジン誘導体や高分子量のピペリジン誘導体なども添加することができる。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造することができる。例えば、

(1) 本発明の難燃性樹脂組成物を構成する成分を一括混合して、一軸または二軸の押出機で熔融混練し、ペレット化する。

(2) 原材料投入口を2個以上有する一軸または二軸の押出機で、第一番目の原材料投入口からPC以外のポリマー成分と酸化チタン、シラン系カップリング剤を投入し、熔融混練した後、第二番目の原材料投入口から残りの原材料を投入し、熔融混練してペレット化する。

(3) PC以外のポリマー成分と酸化チタン、シラン系カップリング剤を熔融混練し、ペレット化後、このペレットに残りの成分を追加配合し、熔融混練してペレット化する。

熔融混練機としては、一軸または二軸の押出機が好適に使用できる。

【0047】本発明の実施例および比較例における使用原材料は次の通りである。

【0048】PCは三菱ガス化学(株)製、粘度平均分子量25,000および20,000でビスフェノールAを出発原料とした商品名・ユーピロンS1000(PC1と略記)およびユーピロンS3000(PC2と略記)を使用した。

【0049】熱可塑性ポリエステルとして極限粘度0.5のポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記)、極限粘度1.2のポリブチレンテレフタレート(以下PBTと略記)を使用した。

【0050】スチレン系ポリマーとして、アクリロニ

リル・ブタジエン・スチレン共重合体(以下ABSと略記)(三井東圧(株)・サンタックGT15)を、アクリレート・スチレン・アクリロニトリル共重合体(以下ASAと略記)(日立化成(株)・バイタックスV6701A)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(以下ASと略記)(電気化学(株)・AS-S)、ポリメチルメタアクリレート(以下PMMAと略記)(三菱レイヨン(株)・アクリベットMF)をそれぞれ使用した。

【0051】メタクリル系ポリマーとしてメチルメタアクリレート60重量%とスチレン40重量%の共重合体(以下MSと略記)として、新日鉄化学(株)のエスチレン600を使用した。

【0052】エラストマーとして水添スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(以下SEBSと略記)、シェル化学のクレイトンG1651を使用した。

【0053】酸化チタンは石原産業(株)製・タイバーク、粒径0.25~0.40 $\mu$ m、主要処理剤がAl, Si, ZnであるR-820(以下Ti1と略記)、粒径0.25~0.40 $\mu$ m、主要処理剤がAlであるR-615(以下Ti2と略記)を使用した。

【0054】シラン系カップリング剤として、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランを使用した(以下シランと略記)。

【0055】難燃剤として、三菱ガス化学(株)製のテトラブロムビスフェノールAを出発原料とした、重合度10で両末端がトリブモフェノールのカーボネートオリゴマー(以下TBAと略記)を、難燃助剤として三国精練(株)の四酸化アンチモン(以下アンチモンと略記)を使用した。

【0056】有機燐化合物としてフェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスヘート(以下燐化合物と略記)を使用した。

【0057】燃焼試験時のドロッピング防止効果のある平均径4 $\mu$ m以下でアスペクト比5以上の繊維状無機ファイラーとして、日本無機(株)製のアミノシラン処理したガラス繊維「E-FMW800」(平均径0.8 $\mu$ m、長さ5~100 $\mu$ m)(以下FMWと略記)、石原産業(株)製の針状酸化チタン「FTL200」(平均径0.05~0.15 $\mu$ mで、繊維長4~12 $\mu$ m)(以下針状チタンと略記)、大塚化学(株)製チタン酸カリウム繊維「ティスモ」(平均径0.2~0.5 $\mu$ mで、繊維長10~20 $\mu$ m)(以下ティスモと略記)をそれぞれ使用した。

【0058】

【実施例】次に実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】実施例1

PC1;60重量部、ABS;40重量部、Ti1;4

重量部、TBA:15重量部、アンチモン;3重量部、およびFMW;2重量部をタンブラーで混合し、スクリー径30mmの単軸押出機でシリンダー設定温度250℃、スクリー回転数150rpmで熔融混練後、ペレット化した。このペレットを110℃で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械(株)製SG125型)により、金型温度70℃、樹脂温度260℃、射出圧力98Mpaで、ASTM-D638規定タイプ1の3.2mm厚引張り試験片を成形した。引張り試験片と同一条件で100×100×2mmの角板、127×12.7×1.6mmの燃焼試験片を成形した。

【0060】引張り破断伸び(以下伸びと略記)は、ASTM-D638に準じ、引張り速度5mm/分、試験温度23℃で5本試験を行いその平均値を採った。平均値は25%であった。

【0061】光線反射率(以下反射率%と略記)は、(株)島津製作所製UV256-FW型・反射率計により400~700nmの波長範囲で測定し、500~700nmの波長範囲で最も低い反射率は91%であった。なお、反射率90%以上を合格とした。

【0062】色相は、日本電色工業(株)製・Z-100DPのカラー測定器により、100×100×2mmの角板で測定。L値=93.9、a値=-0.52、b値=2.5を得た。なお、b値<3.0を合格とした。

【0063】成形品外観は燃焼試験片を目視により観察し、シルバー発生の無い試験片をA、微小なシルバーの発生した試験片をB、小さなシルバーの発生した試験片をC、大きなシルバーの発生した試験片をDとし、AおよびBを合格とした。ここで得られた試験片の外観はAであった。

【0064】燃焼試験はUL規格94号に準じておこない、難燃性の高いものからV-0、V-1、V-2、HBにランク分けされ、本発明では、V-0またはV-1を合格とした。ここで得られた結果はV-0であった。

【0065】比較例1  
Ti1を1重量部とした以外は実施例1と同様にしてペレット化し、試験片を得た。同一条件で試験を行った結果、伸び28%、反射率84%で不合格であった。色相は、L値=92.5、a値=-0.38、b値=4.5で不合格であり、成形品外観はA、燃焼性はV-0で合格であった。

【0066】実施例2~7  
成形温度、組成物の配合比率を表1に示した条件とした以外は、実施例1と同様にして試験片を作製し、同一条件で試験を行った結果を表1に示した。

【0067】比較例2~7  
組成の配合内容を表2に示した以外は実施例2~7と同様にして試験片を作製し、同一条件で試験を行った。その結果を表2に示した。

#### 【0068】実施例8

ASA;40重量部、Ti1;10重量部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(シラン系);0.05重量部をタンブラーで混合し、スクリー径30mmの単軸押出機でシリンダー設定温度240℃、スクリー回転数150rpmで熔融混練後、ペレット化した。このペレット50重量部に、PC1;50重量部、TBA;15重量部、アンチモン;5重量部、および針状チタン;7重量部を配合し、タンブラーで混合後、スクリー径30mmの単軸押出機でシリンダー設定温度260℃、スクリー回転数150rpmで熔融混練後、ペレット化した。このペレットを110℃で5時間乾燥後、射出成形機(住友重機械(株)製SG125型)により、金型温度90℃、樹脂温度270℃、射出圧力98Mpaで、ASTM-D638規定タイプ1の3.2mm厚引張り試験片を成形した。引張り試験片と同一条件で100×100×2mmの角板、127×12.7×1.6mmの燃焼試験片を成形した。物性試験は実施例1に準じて測定した結果、伸びは32%、反射率%は91%、L値=94.2、a値=-0.28、b値=2.0、成形品外観はA、燃焼性はV-0であった。

#### 【0069】実施例9

ASA;40重量部、PC1;60重量部、Ti1;10重量部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(シラン系);0.05重量部、TBA;15重量部、アンチモン;5重量部、および針状チタン;7重量部を同時にタンブラーで混合し、スクリー径30mmの単軸押出機でシリンダー設定温度260℃、スクリー回転数150rpmで熔融混練後、ペレット化し、試験片を作製した。以下、実施例1に準じて物性試験を行った結果、伸びは29%、反射率%は90%、L値=93.5、a値=-0.32、b値=2.5、成形品外観はB、燃焼性はV-0であった。

#### 【0070】比較例8

Ti1を30重量部とした以外は実施例9と同様にしてペレットを得た。樹脂温度を310℃とした以外、実施例1に準じて試験片を作製し物性試験を行った結果、伸びは8%、反射率%は86%、L値=93.8、a値=-0.43、b値=4.8、成形品外観C、燃焼性はV-2であった。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明は、機械的性質、熱的性質、電気的性質、難燃性、成形時の流動性に優れ、特に高い光線反射率を有する樹脂組成物に関し、液晶表示のバックライト表示板、照光式プッシュスイッチ、光電スイッチの反射板などの高度の光線反射率を必要とする分野で利用できる。

#### 【0072】

【表1】



表 1

実施例番号	2	3	4	5	6	7
樹脂温度	280	270	280	260	260	250
(組成)						
P C 1	70		50	70	70	
P C 2		80				70
P E T	30					
P B T		20				
A B S			50			
A S				30		
P M M A					30	
M S						30
S E B S						5
T i 1	5	5				10
T i 2			20	10	5	
シラン	0.3	0.3	2	1		
T B A	10	15	15	15	10	5
アンチモン	3	3	5	5	5	2
燐化合物			5		5	10
F M W	3	0.5			1	7
針状チタン			1			
テイスモ				2		
(物性)						
破断伸び(%)	30	42	28	34	36	24
光線反射率(%)	92	92	91	90	91	90
色相 L 値	93.2	94.5	93.7	93.1	94.6	94.2
a 値	-0.38	-0.25	-0.33	-0.31	-0.34	-0.38
b 値	2.2	2.3	2.3	2.4	2.4	2.5
成形品外觀	A	A	A	A	A	A
燃焼試験	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0

【0073】

【表2】

表 2

比較例番号	2	3	4	5	6	7
樹脂温度	310	270	300	260	250	250
(組成)						
P C 1	100		50	70		
P C 2		80			30	30
P B T		20				
A B S			50			
A S				30		
P M M A					70	
M S						70
S E B S						5
T i 1	5	5	30	10	5	1
シラン	0.3	0.3	2	1		
T B A	10		15	15	10	
アンチモン	3	3	5		5	
燐化合物						10
F M W	3	0.5			1	7
針状チタン			1			
ティスモ				2		
(物性)						
破断伸び(%)	15	92	18	37	12	9
光線反射率(%)	87	92	88	91	91	86
色相 L 値	92.6	95.3	93.1	94.4	92.8	93.2
a 値	-0.47	-0.68	-0.42	-0.37	-0.33	-0.34
b 値	4.2	2.3	3.3	2.6	2.4	3.5
成形品外観	C	A	C	A	A	B
燃焼試験	V-1	H B	V-1	H B	H B	H B

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 0 8 L 33/02

33/10

67/02

// (C 0 8 L 69/00

67:02

101:04

85:02)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L H R

L H U

L J A

L N Z

(72) 発明者 桑原 久征

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内

(72) 発明者 宮 新也

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三  
菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ  
ー内